

文章编号: 1004-0609(2005)03-0391-06

贮氢材料 VH_x ($x=0, 1, 2$) 电子结构的 DV- X_α 研究^①

李 荣^{1, 2}, 周上祺¹, 梁国明², 刘守平¹, 陈昌国¹

(1. 重庆大学 材料科学与工程学院, 重庆 400044;

2. 重庆师范大学 化学学院, 重庆 400047)

摘 要: 利用电荷自洽离散变分 X_α (SCC-DV- X_α) 方法计算了钒基固溶体中钒氢反应前后钒及其氢化物 (VH_x , $x=0, 1, 2$) 的电子结构。对净电荷、键级和电子密度差的分析表明: VH 和 VH_2 中 $\text{V}-\text{H}$ 键之间既有离子性又有共价性的相互作用。 VH_2 中 $\text{V}-\text{H}$ 之间的键级比 VH 中 $\text{V}-\text{H}$ 之间的键级小, 说明 VH_2 中的 H 容易释放出来。对能级结构、态密度和价轨道集居数的分析表明, 氢化物 VH 中是 V 的 $4s$ 轨道和 H 的 $1s$ 轨道作用成键; 氢化物 VH_2 中是 V 的 $4s$ 、 $3d$ 轨道和 H 的 $1s$ 轨道作用成键; VH 比 VH_2 的费米能级低, 说明 VH 更稳定。解释了 VH_2 中的氢不能全部放出的原因。

关键词: 钒氢化物; 电子结构; SCC-DV- X_α 方法

中图分类号: O 641.121

文献标识码: A

Quantum chemical DV- X_α study on electronic structure of hydrogen storage materials VH_x ($x=0, 1, 2$)

LI Rong^{1, 2}, ZHOU Shang-qi¹, LIANG Guo-ming², LIU Shou-ping¹, CHEN Chang-guo¹

(1. College of Materials Science and Engineering, Chongqing University, Chongqing 400044, China;

2. College of Chemistry, Chongqing Normal University, Chongqing 400047, China)

Abstract: The electronic structure of metallic V before and after reaction of $\text{V}-\text{H}$ and its hydrides (VH_x , $x=0, 1, 2$) in vanadium base solid solution was calculated by a quantum chemical method (SCC-DV- X_α). By analyzing net charge, bond level and electron density difference, the following results are obtained: there exists interaction between $\text{V}-\text{H}$ bands interaction which has not only ionic but also covalent property in hydride VH and VH_2 , bond level between $\text{V}-\text{H}$ in hydride VH_2 is weaker than that in VH , which proves that H in VH_2 is released more easily than in VH . By analyzing the energy level structure and electron density of states and the electron occupation numbers in valence orbits, the result show that the former $\text{V } 4s-\text{H } 1s$ interaction is bonding-type, and also the latter $\text{V } 3d, 4s-\text{H } 1s$ interaction is bonding-type. Fermi energy level in VH is weaker than that in VH_2 , which proves that VH is more stabilization, and explains the reason why H_2 is not all released.

Key words: vanadium hydride; electronic structure; SCC-DV- X_α method

由于传统的 AB_5 、 AB_2 和 AB 型贮氢材料的贮氢量均低于 2% (质量分数), 限制了贮氢材料在燃料电池上的应用, 故对于高容量的贮氢材料的研究倍受关注。钒基固溶体材料作为一种新型的贮氢材料, 具有可逆贮氢量大、氢在氢化物中的扩散速度较快等优点, 具有广阔的发展前景。目前对钒基固

溶体型贮氢材料的研究开发主要是镍氢电池用的 $\text{V}_3\text{TiNi}_{0.56}\text{M}_x$ ($x=0.046\sim 0.24$, M 为 Al 、 Si 、 Mn 、 Fe 、 Co 、 Zr ……) 等。通过优化合金的相结构与组成进一步提高 V 基固溶体材料的综合电化学性能, 以及研究开发价格低廉的 V 或 V 合金原材料以降低固溶体材料成本, 是目前 V 基固溶体型贮氢

① 基金项目: 重庆市自然科学基金资助项目 (CSTC2004BB4169); 重庆师范大学博士科研基金资助项目

收稿日期: 2004-07-20; 修订日期: 2004-12-13

作者简介: 李 荣 (1970-), 男, 讲师, 博士。

通讯作者: 李 荣, 博士; 电话: 023-65362702; E-mail: Rongli258@hotmail.com

材料的两个主要研究方向。钒基固溶体吸氢时可生成 VH 和 VH₂ 两种不同类型的氢化物, 在 P-C-T 曲线上出现两个相应的压力平台。V 基固溶体合金具有贮氢量大(约 3.8%)的特点, 其气态吸放氢特性早在 20 世纪 70 年代已进行系统研究。研究表明, 尽管由于 V 基固溶体氢化生成的 VH 型氢化物过于稳定而无法利用, 但就高平台对应的 VH₂ → VH + H 吸放氢特性来看, 合金的可逆贮氢量可达 1.9% 左右, 仍大于 AB₅、AB₂ 型贮氢材料。钒基固溶体的吸氢量与固溶体中 V 的含量相关, 钒基固溶体贮氢合金与氢的反应主要是 V 与 H₂ 的反应, 因此对钒氢反应的研究非常重要。有一些学者对此进行了实验研究^[1-5]。

从理论上研究钒氢反应机理的学者如彭述明等^[6]用局域密度泛函近似方法对金属钒及不同原子比的钒氢化物进行了结构优化和总能量计算; Martumura 等^[7]用 DV-X_α 方法研究了含各种合金元素的 VH₂ 和 V₂H 的电子结构; Yukawa 等^[8, 9]用 DV-X_α 方法研究了 LaNi₅、TiFe、ZrMn₂、Mg₂Ni 和 V 的氢化物的电子结构, 表明控制其氢化物的稳定性的原子间相互作用在很大程度上取决于在氢化过程中晶体结构演变的方式。但 V 吸氢生成 VH, 以及 VH 吸氢生成 VH₂ 过程中, 氢化物的电子结构与贮氢性能的关系还未见报道。本文作者应用量子化学 DV-X_α 方法研究 V 和 H 反应生成 VH、VH₂ 过程中原子的净电荷、能级结构、态密度、键级、电子密度的变化, 探讨了它们与材料的贮氢性能之间的关系。

1 模型与方法

1.1 结构模型

本文应用“种子原子法”(seed atoms)^[10], 选择

V 原子作为中心原子, 不断地将其近邻原子按照远近顺序逐步包含到团簇中。钒的晶体结构为体心立方晶格(bcc), 选取 27 个晶胞共 91 个原子作为晶族模型, 晶胞参数 $a = 0.3029 \text{ nm}^{[7]}$, 空间群为 Td。金属钒吸氢后, 其晶体结构发生了转变。在两相区域(即 $\alpha + \beta$ 区域)内含氢量很低时形成体心四方晶格, 可以认为是略有扭转的体心四方晶格(bct), 考虑程序的计算能力, 选取 59 个 V 原子和 56 个 H 原子作为晶族模型, 其晶胞参数 $a = 0.3001 \text{ nm}$, $c = 0.3395 \text{ nm}^{[7]}$, 空间群为 D₂h; VH₂ 的晶体结构为面心立方晶格(fcc), 每个 H 原子占据晶体中的 8c 位置, 它是正四面体的中心。选取 63 个 V 原子和 64 个 H 原子作为晶族模型, 晶胞参数 $a = 0.4271 \text{ nm}^{[7]}$, 空间群为 Td。VH_x ($x = 0, 1, 2$) 的原子簇模型如图 1 所示, 模型中的数字表示空间群中原子的种类(结果与讨论中的数字与此相同)。

1.2 计算方法

DV-X_α(离散变分 X_α)方法基于非相对论单电子 Hamiltonian 算符:

$$\hat{H} = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V(r) = -\frac{1}{2} \nabla^2 + V_{\text{coul}}(r) + V_{\text{xc}}(r)$$

式中 库仑势 $V_{\text{coul}}(r)$ 是分子中各原子核对电子的吸引和电子之间的排斥势, 且

$$V_{\text{coul}}(r) = - \sum \frac{Z_v}{|r - R_v|} + \int \frac{dr' \rho(r')}{|r - r'|}$$

$V_{\text{xc}}(r)$ 是电子间的近似交换势:

$$V_{\text{xc}}(r) = -3\alpha \left| \frac{3\rho(r)}{8\pi} \right|^{3/2}$$

式中 α 是交换常数, 取值范围通常为 $2/3 \leq \alpha \leq 1$, 本文计算中取 $\alpha = 0.7$ 。用 LCAO-MO 方法, 将分子

波函数向原子轨道展开为 $\Psi(r) = \sum_{k=1}^n C_{ki} \Phi_k(r)$, 系数 C_{ki} 可通过数值求解久期方程得到。

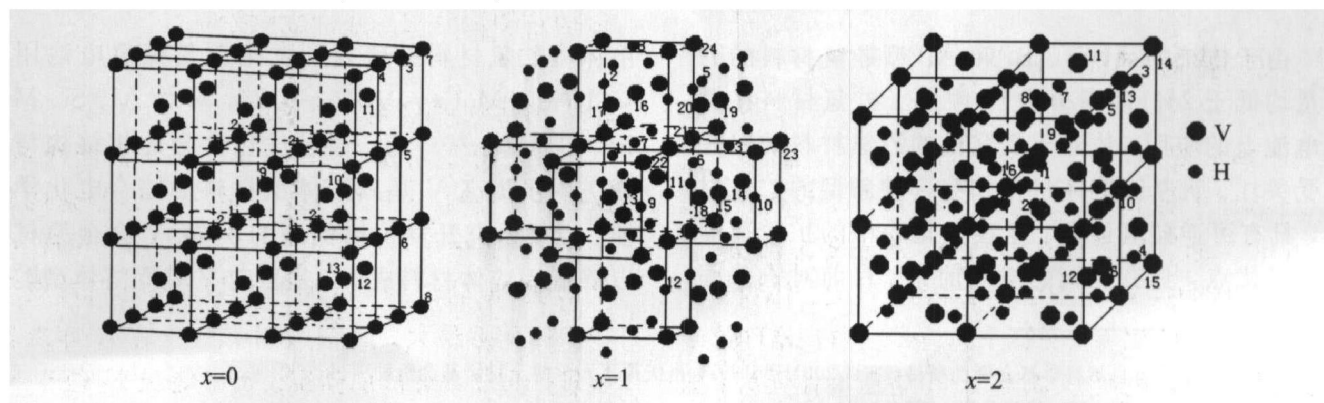


图 1 VH_x ($x = 0, 1, 2$) 的原子簇模型

Fig. 1 Cluster modes of VH_x ($x = 0, 1, 2$)

DV- X_α 计算机程序经过改进, 目前的计算能力为总原子数 420 个、势类型数 55 个、总电子数 3000 个^[11, 12]。

在离散变分 X_α 原子簇计算中, 采用冻结芯轨道和自旋限制模型基函数取值原子定位轨道 (SSO) 基, 即 V 为 (1s2s2p) 3s3p3d4s, H 为 1s2s (括号内的原子轨道为冻芯轨道), 外加半径为 V: 6.0、H: 4.0, 深为 V: -1.5、H: -1.0 的势阱。取样点分布采用 Diophantus 规则, 每个原子周围 500 个点, 自洽迭代的收敛精度为 10⁻⁵。本文用赝势法^[13]来处理边界效应。

1.3 电子结构分析

要研究 VH_x ($x = 0, 1, 2$) 中电子结构和化学键的性质, 首先要研究它们的能级结构。电子态密度可以用重叠高斯函数计算出来。根据 Mulliken 集居数分析可以验证电子的重叠以及晶体中每个原子的带电情况。材料的性能主要由化学键决定, 共价键和离子键是两种主要的化学键。离子键在定性上和库仑引力相似, 即和原子所带电荷的乘积成正比, 和原子之间距离的平方成反比。原子所带的净电荷是原子序数和原子的计算电子总布居之间的差值。共价键的强度可以由原子之间的共价键级即占据的原子轨道之间的重叠布居来衡量。共价键级由电子结构决定, 反映了原子之间电子云的成键重叠程度, 共价键级越大, 原子间共价键越强。一般地说, A—B 键的共价键级是 A 和 B 原子之间的重叠布居 $P(\text{A—B})$, 其定义为^[14]

$$P(\text{A—B}) = \sum_n \sum_{i,j} C_n^A C_n^B \int \phi_i \phi_j dV$$

式中 ϕ_i 和 ϕ_j 分别是 A 和 B 原子的第 i 和 j 个原子轨道, C_n^A 和 C_n^B 分别是该原子轨道在分子轨道中的组合系数, 对 n 的求和遍及所有电子占据的分子轨道。

2 结果与讨论

2.1 净电荷

晶簇中每个原子的带电情况如表 1 所列, 金属钒中每个原子所带电荷非常小, 都在零左右变化, 这与 V 作为金属单质的理论解释相吻合。钒吸氢变为氢化物 VH 以后, V 原子总是带正电, 而 H 原子总是带负电, 说明 V 相对于 H 是正电性元素; 氢化物 VH 中电荷的转移主要是从 V 原子转移到 H 原子, 由于电荷的转移导致它们离子间的相互作

用, 所以 VH 中钒氢之间存在相互作用。H 原子与 V 原子之间的相互作用主要是由于它们之间电荷的转移所致, 转移的电荷数越多, 离子性相互作用越强。V 的净电荷在 +0.32~+0.89 范围之间, 与 VH 中 V 的化合价 +1 相比有一定的差值; H 的净电荷在 -0.44~-0.71 之间, 与 VH 中 H 的化合价 -1 相比也有一定的差值。表明 VH 中 V—H 键既存在离子性的相互作用, 又存在共价性的相互作用。钒进一步吸氢变为氢化物 VH_2 以后, 跟 VH 中一样, V 原子总是带正电, 而氢原子总是带负电, 所以 VH_2 中电荷的转移也是从 V 原子转移到 H 原子。但在 VH_2 中, V 的净电荷在 0.78~1.02 之间, 与 VH_2 中 V 的理论化合价 +2 相差较大。H 原子的净电荷只发生了微小的变化, 从 -0.47~-0.71 之间变化到了 -0.50~-0.67。即一部分 H 原子得到电子, 一部分 H 原子失去电子, 表明 VH_2 中 V—H 键的相互作用既存在离子性的相互作用, 又存在共价性的相互作用。

2.2 Mulliken 集居数

表 1 给出了 V 的 3d、4s 轨道和 H 的 1s、2s 轨道的 Mulliken 集居数, 可以看出, $\text{V} + \text{H} \rightarrow \text{VH}$ 的过程中, V 的 4s 轨道上的电子明显减少, H 的 1s 轨道上的电子数明显增加, V 的 3d 轨道和 H 的 2s 轨道上的集居数变化非常小。说明了 V 的 4s 轨道上的电子向氢的 1s 轨道转移, 也就是说, 氢化物 VH 中, V—H 之间的相互作用是由于 V 的 4s 轨道和 H 的 1s 轨道成键。V 进一步吸氢时, 即在 $\text{VH} + \text{H} \rightarrow \text{VH}_2$ 过程中, V 的 3d 轨道上的电子数都在减少。V 的 4s 轨道上的电子一部分减少, 另一部分却增加, 表明部分 V 的 3d 轨道和 4s 轨道发生了杂化。H 原子的 1s 轨道和 2s 轨道上的电子数没有明显的规律, 既有增加又有减少。说明氢化物 VH_2 中, V—H 之间的相互作用是由于 V 的 4s、3d 轨道和 H 的 1s 轨道之间成键。

2.3 能级结构和电子态密度

图 2 分别给出了 V、VH、 VH_2 的能级结构、总电子态密度与 H 的 1s、V 的 3d、4s 轨道的分态密度。从图中可以明显看出, 在 V、VH、 VH_2 中都是 V 的 3d 轨道的能量分布相对集中, 对总电子态密度的贡献最大, 而 H 的 1s 和 V 的 4s 却出现了能量分布非常分散的情况。费米能级 E_f 位于 V 的 3d 区域。在 V、VH、 VH_2 中都是 E_f 周围的态密度最大, 说明它们较易得失电子。图 2(b) 中, 轨道能

表 1 $VH_x(x=0, 1, 2)$ 中原子的净电荷和价轨道的电子集居数

Table 1 Net charge on each atoms and electron occupation numbers in valence orbits of $VH_x(x=0, 1, 2)$

V							
Atom	3d	4s	Net charge	Atom	3d	4s	Net charge
V(1)	3.736 22	1.224 58	0.064 89	V(7)	3.537 65	1.467 48	− 0.001 89
V(2)	3.730 62	1.232 87	0.064 43	V(8)	3.516 15	1.473 43	0.001 54
V(3)	3.577 58	1.397 83	0.046 16	V(9)	3.756 89	1.216 59	− 0.065 92
V(4)	3.577 93	1.393 87	0.049 19	V(10)	3.738 44	1.304 42	− 0.100 63
V(5)	3.643 26	1.308 53	0.048 77	V(11)	3.716 26	1.385 27	0.122 36
V(6)	3.642 84	1.306 69	0.047 86	V(12)	3.715 18	1.382 43	− 0.117 12

VH							
Atom	1s	2s	Net charge	Atom	3d	4s	Net charge
H(1)	1.609 94	0.068 68	− 0.663 09	V(13)	3.728 76	0.487 50	0.672 30
H(2)	1.429 62	0.021 71	− 0.440 83	V(14)	3.567 09	0.183 10	0.897 44
H(3)	1.508 86	0.095 48	− 0.595 78	V(15)	3.545 43	0.325 25	0.798 31
H(4)	1.392 76	0.028 24	− 0.392 20	V(16)	3.700 31	0.545 07	0.625 14
H(5)	1.383 49	0.025 58	− 0.388 35	V(17)	3.654 01	0.781 65	0.387 94
H(6)	1.498 54	0.115 31	− 0.607 90	V(18)	3.598 63	0.609 56	0.756 28
H(7)	1.579 78	0.126 38	− 0.702 09	V(19)	3.691 82	0.855 35	0.344 06
H(8)	1.517 99	0.090 39	− 0.607 56	V(20)	3.602 88	0.909 82	0.415 59
H(9)	1.465 07	0.093 22	− 0.556 56	V(21)	3.672 69	0.407 72	0.705 85
H(10)	1.461 59	0.046 16	− 0.506 81	V(22)	3.615 43	1.073 66	0.340 23
H(11)	1.513 97	0.207 51	− 0.710 23	V(23)	3.577 36	1.097 84	0.327 77
H(12)	1.445 44	0.123 87	− 0.564 45	V(24)	3.605 19	0.637 58	0.698 29

VH ₂							
Atom	1s	2s	Net charge	Atom	3d	4s	Net charge
H(1)	1.460 62	0.206 03	− 0.666 65	V(9)	3.237 44	0.639 70	0.956 79
H(2)	1.473 58	0.192 74	− 0.666 32	V(10)	3.384 64	0.796 79	0.843 97
H(3)	1.491 33	0.027 53	− 0.518 86	V(11)	3.330 87	0.872 09	0.784 41
H(4)	1.467 79	0.031 88	− 0.499 67	V(12)	3.336 14	0.813 75	0.865 88
H(5)	1.512 61	0.063 69	− 0.576 31	V(13)	3.446 82	0.631 96	0.939 41
H(6)	1.484 24	0.059 87	− 0.544 11	V(14)	3.480 58	0.600 65	0.943 02
H(7)	1.483 64	0.100 96	− 0.584 61	V(15)	3.482 95	0.789 53	0.811 78
H(8)	1.499 18	0.110 21	− 0.609 40	V(16)	3.458 71	0.555 43	1.098 37

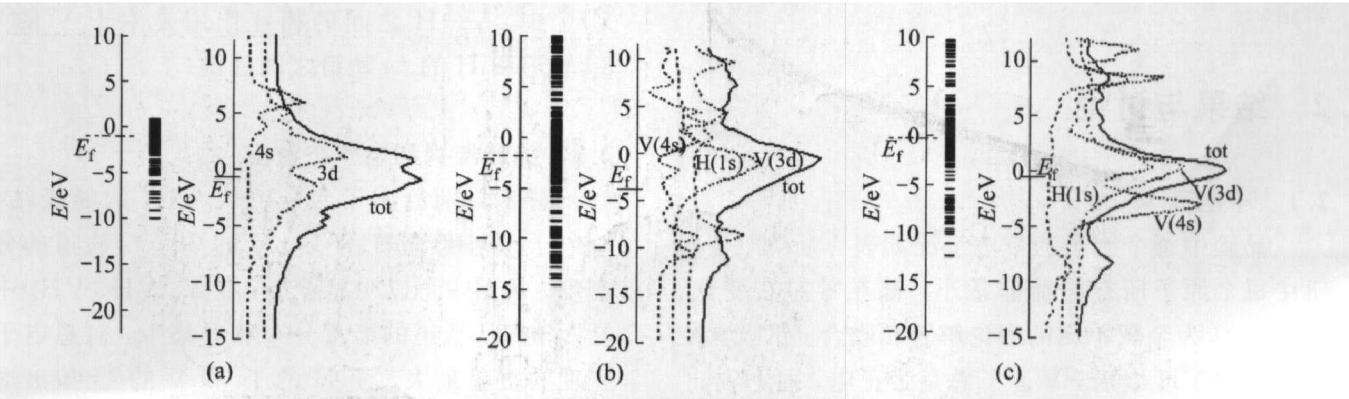


图 2 $VH_x(x=0, 1, 2)$ 的能级结构和电子态密度

Fig 2 Energy level structure and electron density of states for $VH_x(x=0, 1, 2)$
(a) $-x=0$; (b) $-x=1$; (c) $-x=2$

量位于 E_f 以下的 H 的 1s 轨道和 V 的 4s 轨道部分重叠, 表明它们之间有成键作用; 位于 E_f 以上的 1s 轨道和 V 的 4s 轨道也有部分重叠, 表明它们之间又有反键作用。从而说明 VH 材料中, V 原子和 H 原子之间有着强烈的相互作用。图 2(c) 中, 轨道能量位于 E_f 以下的 H 的 1s 轨道和 V 的 3d 轨道部分重叠, 说明 H 的 1s 轨道和 V 的 3d 轨道之间有成键作用; 位于 E_f 以上的 H 的 1s 轨道和 V 的 4s 轨道部分重叠, 说明 1s 轨道和 V 的 4s 轨道之间有成键作用。这与前面的结论一致。比较图 2(b) 和 2(c) 可见, 在 $\text{VH} + \text{H} \rightarrow \text{VH}_2$ 的变化过程中, H 的 1s 轨道的态密度明显地向高能量区域移动, 而 V 的 3d 和 4s 轨道的态密度稍微向低能量区域移动了一些。

因为 E_f 与氢化物的稳定性有密切的联系, E_f 越低, 吸氢压越小, 氢化物稳定性越好^[15]。VH、 VH_2 的费米能级 E_f 计算结果分别为: -1.79 eV 、 -0.12 eV 。即 VH 的费米能级比 VH_2 的费米能级低, 所以 VH 比 VH_2 更稳定。因为 E_f 与氢化物的稳定性有密切的联系, E_f 越低, 吸氢压越小, 氢化物稳定性越好^[15]。VH、 VH_2 的费米能级 E_f 计算结果分别为: -1.79 eV 、 -0.12 eV 。即 VH 的费米能级比 VH_2 的费米能级低, 所以 VH 比 VH_2 更稳定, VH_2 容易分解生成 VH 和 H; 而 V 的费米能为 -1.12 eV , VH 的费米能比 V 的费米能也低, VH 再分解为 V 和 H 较难。所以氢化物 VH_2 中的氢不能完全被释放出来。

2.4 原子之间的键级

表 2 给出了“种子”(坐标圆点)原子(V 原子)与周围所有不同类型的 V 原子、H 原子的键级。在 VH 和 VH_2 中, 两个 V 之间的键级总是负值或几乎接近于零, 说明 V-V 之间的共价性相互作用较小; 相反, H 原子和 V 原子之间的键级很大而且都是正值, 这就表明 V-H 键之间是共价性的相互作用。但是在 VH 中, V-H 之间的键级不相等, V(13)-H(9)和 V(13)-H(7)相差较大, 表明键级小的 V(13)-H(7)所代表的 V-H 之间的相互作用更偏向离子性。而在 VH_2 中, V-H 之间的键级都比 VH 中 V-H 之间的键级小, 表明它们之间的相互作用都偏向共价性, 并且 V-H 键的强度较弱, 所以 VH_2 中的 H 容易释放出来。这与前面净电荷的讨论和按鲍林的电负性理论解释是相吻合的。因为 V 的电负性为 1.6, 而 H 的电负性为 2.1, 它们的电负性之差小于 1.7, 所以 V-H 之间的相互作用偏向共价性。

2.5 电子密度差

为了进一步了解“种子”原子(V 原子)与周围所有不同类型的 V 原子、H 原子的相互作用, 本文作者计算了 V、VH、 VH_2 中经过“种子”原子的(110)面的电荷密度差(图 3)。电荷密度差表示原子之间的电子重叠情况。由图 1 可以看出, 在 VH 中, 一类氢原子与钒原子之间的电子云重叠较多, 说明 V-H 键之间主要是共价性相互作用; 一类氢原子

表 2 计算的 $\text{VH}_x(x=0, 1, 2)$ 的共价键键级

Table 2 Calculated covalence levels of $\text{VH}_x(x=0, 1, 2)$

V	B9- 11	B9- 2	B11- 2	
	- 0.085 2	- 0.090 1	0.050 3	
VH	B13- 9	B13- 11	B13- 7	B21- 7
	0.256 4	0.260 0	0.073 1	0.211 5
VH ₂	B21- 11	B18- 11	B18- 7	B13- 21
	0.245 6	0.238 9	0.202 2	0.012 6
VH ₂	B13- 18	B16- 1	B16- 2	B12- 1
	0.119 8	0.188 9	0.165 8	0.156 9
VH ₂	B12- 2	B16- 12		
	0.175 7	0.009 4		

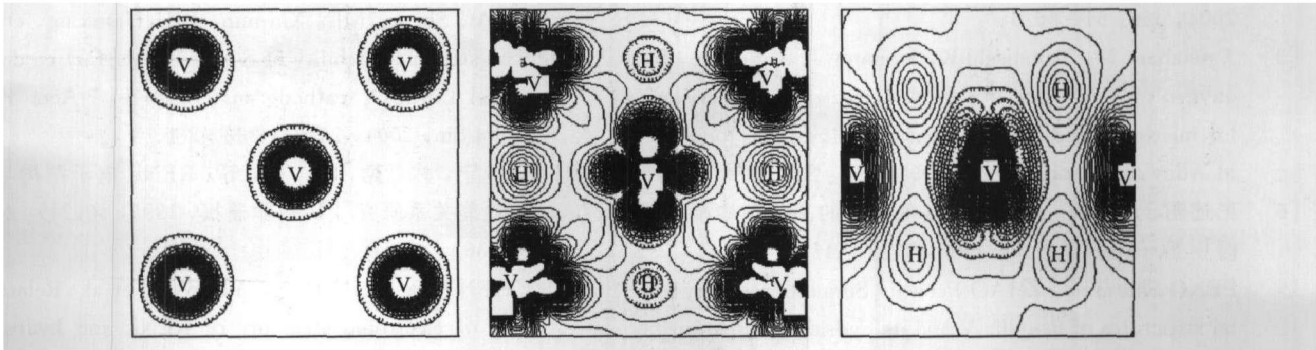


图 3 $\text{VH}_x(x=0, 1, 2)$ 中(110)面的电子密度差
Fig. 3 Electron density difference of $\text{VH}_x(x=0, 1, 2)$ on plane (110)
(a) $-x=0$; (b) $-x=1$; (c) $-x=2$

与钒原子之间的电子云重叠较少, 表明 V—H 键之间主要是离子性相互作用。而在 VH_2 中, 所有的氢原子与钒原子之间的电子云重叠都比较多, 表明 V—H 键之间的共价性相互作用较强, 这与前面的结论相吻合。

3 结论

利用电荷自洽离散变分 X_α (SCC-DV- X_α) 方法计算了钒及其氢化物 (VH_x , $x = 0, 1, 2$) 的电子结构, 结果表明: 1) 氢化物 VH、 VH_2 中 V—H 键之间既有离子性又有共价性的相互作用; 2) VH_2 中 V—H 之间的键级比 VH 中 V—H 之间的键级小, 说明 VH_2 中的 H 容易释放出来; 3) 氢化物 VH 中 V 的 4s 轨道和 H 的 1s 轨道作用成键; 氢化物 VH_2 中 V 的 4s、3d 轨道和 H 的 1s 轨道既有成键作用又有反键作用; 4) 氢化物 VH 比 VH_2 的费米能级低, 说明 VH 更稳定。通过以上计算, 解释了 VH_2 中的氢不能全部放出的原因。

REFERENCES

- [1] Budylkin N, Voloschin L, Mironova E, et al. Hydrogen isotopes mobility and trapping in V-Cr-Ti alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1996, 233 - 237: 1160 - 1162.
- [2] Dug R, Nowicka E, Wolfram Z. Surface phenomena in the process of vanadium hydride formation [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1997, 253 - 254: 496 - 499.
- [3] Yamashita S, Komiya D, Yukawa K. Compositional dependence of phase stability of γ phase formed in vanadium alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 364: 137 - 140.
- [4] Buzlukov A L, Skripov A V. Nuclear magnetic resonance study of hydrogen motion in C15-type TaV_2H_x ($x \leq 0.18$) [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2004, 366: 61 - 66.
- [5] Tsukahara M, Takahashi K, Isomura T. Influence of oxygen on hydrogen storage and electrode properties for micro-designed V-based battery alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1998, 265: 257 - 263.
- [6] 彭述明, 赵鹏骥. 金属钒及其氢化物的晶体结构模拟 [J]. 原子能科学技术, 2000, 34(5): 469 - 472.
PENG Shu-ming, ZHAO Peng-ji. Simulation on crystal structures of metallic V and its hydrides [J]. Atomic Energy Science and Technology, 2000, 34(5): 469 - 472.
- [7] Matumura T, Yukawa H, Morinaga M. Alloying effects on the electronic structures of VH_2 and V_2H [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 284: 82 - 88.
- [8] Yukawa H, Matsumura T, Morinaga M, et al. Chemical bond state and hydride stability of hydrogen storage alloys [J]. Journal of Alloys and Compounds, 1999, 293 - 295: 227 - 230.
- [9] Yukawa H, Takagi M, Teshima A, et al. Alloying effects on the stability of vanadium hydrides [J]. Journal of Alloys and Compounds, 2002, 330 - 332: 105 - 109.
- [10] 童宏勇, 顾 牡, 汤学峰. PbWO_4 电子结构的密度泛函计算 [J]. 物理学报, 2000, 49(8): 1545 - 1548.
TONG Hong-yong, GU Mu, TANG Xue-feng. Theoretic calculation on the electronic structure of PbWO_4 crystals [J]. Acta Phys, 2000, 49(8): 1545 - 1548.
- [11] 李 荣. 锂离子电池锰系正极材料电子结构的量子化学研究 [D]. 重庆: 重庆大学, 2002.
LI Rong. The Quantum Chemical DV- X_α Study on the Electronic Structure of Lithium-Manganese Oxides Electrode Material for Lithium Ion Battery [D]. Chongqing: Chongqing University, 2002.
- [12] 李 荣, 陈昌国, 梁国明, 等. 锂离子电池正极材料 $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ 电子结构的量子化学 DV- X_α 研究 [J]. 中国有色金属学报, 2004, 14(5): 865 - 870.
LI Rong, CHEN Chang-guo, LIANG Guo-ming, et al. Quantum chemical DV- X_α study on electronic structure of electrode material $\text{Li}_x\text{Mn}_2\text{O}_4$ for lithium ion battery [J]. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2004, 14(5): 865 - 870.
- [13] 潘毓刚, 李俊清, 祝继康. X_α 方法的理论 and 应用 [M]. 北京: 科学出版社, 1987.
PAN Yu-gang, LI Jun-qing, ZHU Ji-kang. Theory and Practice of Discrete Variational Method [M]. Beijing: Science Press, 1987.
- [14] 赵世玺, 闵新民, 刘韩星, 等. S-M ($M = \text{Al}, \text{Co}$) 复合掺杂的 LiMn_2O_4 结构稳定性 [J]. 物理化学学报, 2004, 20(3): 233 - 236.
ZHAO Shi-xi, MIN Xin-min, LIU Han-xing, et al. The structure stability of S-M ($M = \text{Al}, \text{Co}$) co-doped spinel LiMn_2O_4 cathode materials [J]. Acta Phys Chim Sin, 2004, 20(3): 233 - 236.
- [15] 陈 宁, 林 勤, 叶 文, 等. RENi_5 电子结构与吸氢性能关系研究 [J]. 科学通报, 1995, 40(24): 2234 - 2236.
CHEN Ning, LIN Qing, YE Wen, et al. Relationship of electronic structure of RENi_5 and hydrogen storage properties [J]. Chin Sci Bulletin, 1995, 40 (24): 2234 - 2236.

(编辑 袁赛前)